

(TRANSLATION)

Japanese Patent Office(JP)  
Unexamined Patent Publication(A)

Publication No.: JP-A-11-32743

Published Date: February 9, 1999

Patent Application No. Hei-9-199044

Filing Date: July 24, 1997

Applicant: Showa Denko K. K. and other one

Inventor: Tetsuhiko Yamaguchi and other one

Title of the invention: An ethanol vapor generating sheet,  
a method for producing the same and a method for treating  
food.

Abstract

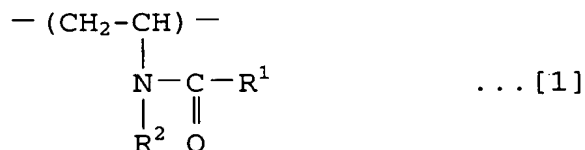
[Problem]

A new ethanol vapor generating member which eliminates the problem of liquidity of an N-vinyl carboxylic amide type liquid absorbing agent caused when the absorbing agent is put into a container while the characteristics of the absorbing agent are utilized, is provided.

[Means of solving the problem]

An ethanol vapor generating sheet comprising two enveloping sheets at least one of which has ethanol vapor permeability and particles of N-vinyl carboxylic amide type liquid absorbing agent, represented by the following general formula (1), which adsorb ethanol or its aqueous solution, sandwiched substantially uniformly between the two sheets:

[chemical formula]



[In the formula, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are independent from each other, and represent hydrogen or a methyl group, or R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are bonded, and -(R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>)- represents -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- or -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-32743

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

A 2 3 L 3/3445

A 2 3 L 3/3445

B 3 2 B 5/16

B 3 2 B 5/16

5/16

5/16

B 6 5 D 81/28

B 6 5 D 81/28

C

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平9-199044

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月24日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(71) 出願人 000112912

フロイント産業株式会社

東京都新宿区高田馬場2丁目14番2号

(72) 発明者 山口 哲彦

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電

工株式会社化学品研究所内

(72) 発明者 毛利野 二郎

東京都新宿区高田馬場2丁目14番2号 フ

ロイント産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外12名)

最終頁に続く

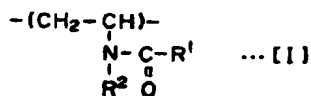
(54) 【発明の名称】 エタノール蒸気発生シートとその製造方法および食品の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 N-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤の特性を生かしつつ、この吸液剤の流動性に起因する収納体への充填の問題を解消した新規な構成のエタノール蒸気発生体を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方はエタノール蒸気透過性である2枚の外包シートの間、エタノールまたはその水溶液を吸液した下記一般式 (I) で表されるN-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤粒子が、実質的に均一に挟持されたことを特徴とするエタノール蒸気発生シート。

【化1】



【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに独立して水素またはメチル基を表すか、あるいはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は結合しており、-(R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>)-が-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>または-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>を表す。】

(2)

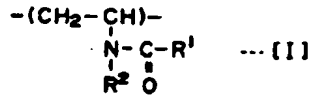
特開平11-32743

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方はエタノール蒸気透過性である2枚の外包シートの間に、エタノールまたはその水溶液を吸液した下記一般式(I)で表されるN-ビニ \*



【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに独立して水素またはメチル基を表すか、あるいはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は結合しており、-(R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>)-が-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> または -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> を表す。】

【請求項2】 前記外包シートの間に、前記吸液剤粒子の移動を妨げる移動防止手段が設けられていることを特徴とする請求項1記載のエタノール蒸気発生シート。

【請求項3】 前記移動防止手段として、外包シートの間隙が前記吸液剤粒子の通過を阻む間隔に狭められた狭隘部、あるいは外包シートが融着、縫合、接着のいずれかの方法で互いに付着された隔壁部を備え、これら狭隘部あるいは隔壁部が外包シート内面の少なくとも一部に形成されたことを特徴とする請求項2記載のエタノール蒸気発生シート。

【請求項4】 前記狭隘部あるいは隔壁部が、前記2枚のシートの少なくとも周縁部以外の全面にわたって実質的に均一な模様として形成されていることを特徴とする請求項3記載のエタノール蒸気発生シート。

【請求項5】 前記移動防止手段として、前記吸液剤粒子が前記外包シートのうちの少なくとも一方に接着保持されている接着粒子を備えたことを特徴とする請求項2記載のエタノール蒸気発生シート。

【請求項6】 前記2枚の外包シートの周縁部が封止されていることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項記載のエタノール蒸気発生シート。

【請求項7】 前記吸液剤粒子を挾持する外包シートの間に脱酸素剤も挾持されていることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項記載のエタノール蒸気発生シート。

【請求項8】 少なくとも一方はエタノール蒸気透過性である2枚の外包シートの間に、N-ビニルカルボン酸系吸液剤粒子を実質的に均一に挾持せしめ、挾持された吸液剤粒子に、エタノールまたはその水溶液を吸液させることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項記載のエタノール蒸気発生シートの製造方法。

【請求項9】 エタノール蒸気保持性の容器中に食品および請求項1ないし7のいずれか1項記載のエタノール蒸気発生シートを収容することを特徴とする食品の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、N-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤を用いたエタノール蒸気発生シート

\* ルカルボン酸アミド系吸液剤粒子が、実質的に均一に挾持されたことを特徴とするエタノール蒸気発生シート。

【化1】

とその製造方法およびこれを用いた食品の保存方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エタノールに消毒、殺菌作用があることは古くから知られており、これを利用した食品の保存に関する技術、すなわち本発明の先行技術としては①特公昭55-2273号公報、②特公昭59-30072号公報、③特公昭63-52872号公報に開示されたものがある。①は本出願人が共同出願人となっているもので、ここには吸着物質にエタノールを吸着させた吸着体を食品とともに食品の包装材内に存在させることによって食品を変質、カビの発生、腐敗から守るようにした食品保存方法および食品保存用具が開示されている。またこの技術を利用して、二酸化ケイ素微粉末あるいはパーミキュライトに重量比で1.5~1.8倍のエタノールを吸着させた粉末状の吸着体を、エタノール蒸気透過性の小袋に充填した食品保存用具が市販されている。

【0003】 ②は本出願人が出願したもので、ここには液体状のエタノール、またはエタノールで濡れた状態の粉末等を、エタノールガス透過性のフィルムからなる収納体に封入した食品保存用具が開示されている。③も本出願人が出願したもので、ここにはエタノール蒸気透過性のフィルムからなる収納体にゲル状のエタノールを封入した食品保存用具が開示されている。これらの食品保存技術は、いずれもエタノールを挾持した、あるいはエタノールを含有した物質を、エタノール蒸気透過性の収納体中に封入した、エタノール蒸気発生体を用いることを主眼としている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記①に開示されている食品保存用具では、従来より、吸着物質としてカサ比重が比較的小さくて吸着能が高いものが用いられており、この吸着物質の使用量は、保存しようとする食品に対して必要なエタノールの量の0.6倍程度(重量比)必要である。しかしながらこの吸着物質はカサ比重が小さいために、食品保存用具全体のカサが大きくなってしまいうという欠点があった。これに対してカサ比重が大きい吸着物質を用いると、吸着能が低下するため使用量が増え、かえって食品保存用具全体の重量やカサが大き

20

30

40

50

(3)

特開平11-32743

3

なるという不都合が生じる。また粉末状の吸着体を小袋に充填して小袋をシールする際に、シール部分の内側に吸着体が付着する、いわゆる粉カミによってシール不良が生じたり、あるいは小袋が破れた場合には粉末状の吸着体が飛散して食品に付着するおそれがあった。さらに粉末状の吸着体は視覚的に食品と間違え易いため誤食のおそれがあり、人体に無害とはいえ好ましいことではなかった。

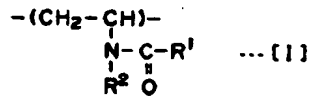
【0005】また②に開示されているように、液体状のエタノールをフィルム袋に封入した場合には、食品保存用具自身がブヨブヨして取り扱い難く、感触、見た目が悪いという不都合があった。またフィルム袋のシール不良や破袋が生じた場合にはエタノールが流出して食品に付着するといった問題もあった。さらに液体状のエタノールをフィルム袋に分包する作業は極めて困難で、シール不良を生じ易いという不都合もあった。エタノールで\*

4

\* 濡れた状態の粉末を用いた場合も、食品保存用具自身がブヨブヨした感触となり、シール不良や破袋の際にエタノールが流出するという問題があって好ましくなかった。さらに③に開示されている食品保存用具は、エタノールをゲル化するためのゲル化剤が、エタノールの量の0.2倍程度（重量比）必要であるので、食品保存用具の小型化、軽量化の点で不満があった。

【0006】これらの課題を解決するため、本発明者らは特願平8-10439において、下記一般式（I）で表される繰り返し単位を含むN-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤に、エタノールまたはその水溶液を吸液せしめてなる鮮度保持剤を、少なくとも一部がエタノールガスを透過する材料からなる収納体内に収納してなることを特徴とする食品保存用具を提案した。

【化2】



【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに独立して水素またはメチル基を表すか、あるいはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は結合しており、-(R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>)-が-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>または-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>を表す。】

【0007】この食品保存用具もまた、エタノール蒸気発生体であって、前記①～③の食品保存用具と同様、発生したエタノール蒸気によって食品の鮮度保持を可能にするものであるが、さらに前記①～③の食品保存用具に比べて、吸液剤として吸液能力が大きいN-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤を用いているため、収納体中に封入すべきエタノールの量に対する吸液剤の量が、従来用いられていた担持体やゲル形成物質に比して格段に少量ですむため、食品保存用具の軽量化、小型化が達成される。またエタノールやその水溶液を吸液したときの形状が、視覚的に食品と間違え難く誤食のおそれが小さい。また鮮度保持剤が流動し難いので、万一収納体が破損した場合に鮮度保持剤が漏洩して食品に付着するおそれが小さく、さらに、エタノールが放散した後の鮮度保持剤は、N-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤が皮膜状となって収納体の内面に付着した状態となるので、視覚的に食品と間違え難く、食品保存用具使用後における誤食のおそれも極めて小さいものであった。

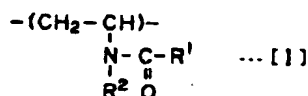
【0008】しかしながら、この食品保存用具にあって※

※は、吸液剤に吸液させるとその流動性が低下するので、吸液後の吸液剤を収納体に充填する場合、充填速度が極度に遅く、また定量供給が困難で、充填量のバラツキが大きくなる。この不都合を避けるため、前記吸液剤を予め袋状の収納体に充填した後エタノールを注入する方法も考えられるが、吸液前の吸液剤の流動性は、吸液後よりは良好であるものの、満足しうる程度ではない。本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、N-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤の特性を生かしつつ、上記吸液剤の流動性に起因する収納体への充填の問題を解消した新規な構成のエタノール蒸気発生体を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のエタノール蒸気発生シートは、少なくとも一方はエタノール蒸気透過性である2枚の外包シート間に、エタノールまたはその水溶液を吸液した下記一般式（I）で表されるN-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤粒子が、実質的に均一に挟持されたことを特徴としている。

【化3】



【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに独立して水素またはメチル基を表すか、あるいはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は結合しており、-(R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>)-が-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>または-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>を表す。】

前記外包シートの間隙に、前記吸液剤粒子の移動を妨げる移動防止手段を設けられてもよい。前記移動防止手段

5

として、外包シートの間隙が前記吸液剤粒子の通過を阻む間隔に狭められた狭隙部、あるいは外包シートが融着、縫合、接着のいずれかの方法で互いに付着された隔壁部を備え、これら狭隙部あるいは隔壁部が外包シート内面の少なくとも一部に形成されていてもよい。前記狭隙部あるいは隔壁部が、前記2枚のシートの少なくとも周縁部以外の全面にわたって実質的に均一な模様として形成されていてもよい。前記移動防止手段を、前記吸液剤粒子が前記外包シートのうちの少なくとも一方に接着保持されている接着粒子としてもよい。前記2枚の外包シートの周縁部が封止されていてもよい。前記吸液剤粒子を挟持する外包シートの間に脱酸素剤も挟持されている構成としてもよい。本発明のエタノール蒸気発生シートの製造方法は、少なくとも一方はエタノール蒸気透過性である2枚の外包シートの間に、N-ビニルカルボン酸系吸液剤粒子を実質的に均一に挟持せしめ、挟持された吸液剤粒子に、エタノールまたはその水溶液を吸液させることを特徴としている。本発明の食品の処理方法は、エタノール蒸気保持性の容器中に食品および上記構成のエタノール蒸気発生シートを収容することを特徴としている。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、少なくとも一方はエタノール蒸気透過性の2枚のシートの間にエタノールまたはその水溶液を吸液させたN-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤の粒子を実質的に均一に挟持させたものであって、徐々にエタノール蒸気を放散するものである。本発明に用いられるエタノール水溶液の濃度は、高い方がエタノール蒸気の放散が速いので好ましいが、製造や保管上の安全性も考慮して適宜設定すべきである。通常はエタノール20重量%以上が好ましいが、本発明シートを菓子や加工食品等の鮮度保持剤として用いる場合は40重量%以上が好ましく、50重量%以上とするのがより好ましい。

【0011】本発明で用いられるN-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤は、上記一般式(I)で表される繰り返し単位を含むもので、N-ビニルカルボン酸アミドの単重合体架橋物、またはN-ビニルカルボン酸アミドと共重合可能な他の単量体との共重合体架橋物である。

【0012】本発明で用いられるN-ビニルカルボン酸アミドとしては、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン等が挙げられ、この中で特に高濃度のエタノール水溶液との親和性が高いN-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドンが好ましい。

【0013】これらN-ビニルカルボン酸アミドと共重合可能な単量体としては、(メタ)アクリル酸(アクリル酸またはメタアクリル酸を意味する、以下同じ)およ

(4)

特開平11- 32743

6

びそのナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等の塩、そのメチルエステル、エチルエステル等のアルキルエステル、ヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシプロピルエステル等のヒドロキシアルキルエステル、そのジメチルアミノエチルエステル等の低級アルキルアミノ基で置換されたアルキルエステル、そのトリメチルアンモニオエチルエステルハライド等の第4級アンモニウム基で置換された低級アルキルエステル、そのアミドである(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、そのジメチルアミノエチルアミド、ジメチルアミノプロピルアミド等のアルキルアミノ基で置換されたアミド、そのトリメチルアンモニオプロピルアミドハライド等の第4級アンモニウム基で置換されたアルキルアミド、そのスルフォメチルアミド、スルフォエチルアミド、直鎖もしくは分岐したスルフォプロピルアミド、スルフォブチルアミドおよびそれらのナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等の塩等のスルフォン酸またはその塩で置換されたアルキルアミド、(メタ)アクリロニトリル、メチルビニルエーテル等のビニルエーテル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のビニルケトン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の低級カルボン酸ビニル、アリルスルフォン酸およびそのナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等の塩、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、およびそれらのナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等の塩、ビニルスルフォン酸およびナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等の塩など様々なものが挙げられるが、ここに例示した以外の単量体を共重合すること、もちろん可能である。

【0014】これらの中で、比較的安価で入手し易い単量体で、しかも高濃度のエタノール水溶液を高度に吸液できるN-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤を得るためには、(メタ)アクリル酸(塩)((メタ)アクリル酸またはその塩を意味する、以下同じ)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルフォン酸(塩)、ビニルスルフォン酸(塩)、マレイン酸(塩)、イタコン酸(塩)等が、特に好ましい。またこれらの単量体は2種類以上を同時に用いることが可能であることは言うまでもない。N-ビニルカルボン酸アミドと、これと共重合可能な単量体との比率は、重量比で100:0~50:50が好ましく、これより共重合可能な単量体の比率が高いと、高濃度のエタノール水溶液に対する吸液能力が低下するので好ましくない。

【0015】本発明で用いられるN-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤は、適宜の方法で架橋されていることが必要である。架橋されることによりN-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤は不溶化され、エタノールまたはその水溶液を吸液した後は流動しない状態に保持される。したがって、エタノールまたはその水溶液を吸液させた鮮度保持剤をシートに挟持させる際の作業性が向上し、ま

(5)

特開平11-32743

7

たシートが破損した場合には鮮度保持剤が漏洩しにくくなる等の利点が見られる。

【0016】架橋する方法としては、前記単量体（の混合物）にさらに1分子内に重合性の不飽和基を2個以上有する化合物および／またはN-ビニルカルボン酸アミドと共重合可能な他の単量体中の官能基と反応して化学結合を生成し得る化合物（これらを架橋剤という）を添加し、単量体の重合と共に架橋する方法。未架橋である架橋物前駆体重合体をあらかじめ製造し、これを前記後者の架橋剤や放射線、過酸化剤等で架橋する方法など様々な方法がある。安価に製造でき、また、食品鮮度保持剤の用途に適した吸液剤を製造するためには、単量体の重合と共に架橋する方法がより好ましい。

【0017】上記1分子内に重合性不飽和基を2個以上有する架橋剤としては、テトラアリルオキシエタン、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、単糖類、二糖類、多糖類、セルロースなどの水酸基を1分子内に2個以上有する化合物から誘導されるポリアリルエーテル、クエン酸トリアリル、シュウ酸ジアリル、コハク酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、フタル酸ジアリル、1分子内にカルボキシル基を2個以上有する化合物から誘導されるポリアリルエステル、ジアリルアミン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレートなどの1分子内にアリル基を2個以上有する化合物、シュウ酸ジビニル、マロン酸ジビニル、コハク酸ジビニル、グルタル酸ジビニル、アジピン酸ジビニル、ピメリン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、フマル酸ジビニル、クエン酸トリビニル、トリメリット酸トリビニル、ピロメリット酸テトラビニルなどの1分子内にビニルエステル構造を2個以上有する化合物、N, N'-ブチレンビス（N-ビニルアセトアミド）、N, N'-ジアセチル-N, N'-ジビニル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンなどのビス（N-ビニルカルボン酸アミド）化合物、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の、複数個のアクリルアミド構造や（メタ）アクリル基を有する化合物、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、（メタ）アクリル酸アリル等の、あらゆる公知の架橋剤が使用可能である。また、これらの架橋剤は一種または二種以上用いることもできる。

【0018】上記他の単量体中の官能基と反応して化学結合を生成し得る架橋剤としては、その単量体の官能基

8

に応じて、ポリグリシジルエーテル、ポリイソシアネート、ポリアミン、ポリオール、ポリカルボン酸など様々なものがあるが、この中で特に好ましいものはポリグリシジルエーテルである。本発明で用いられるポリグリシジルエーテルとしては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 1-ビス（4-グリシジルオキシフェニル）エタン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアネート、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエーテル等が挙げられるがその他の化合物も、もちろん使用可能である。

【0019】これらの1分子内に重合性不飽和基を2個以上有する架橋剤および他の単量体中の官能基と反応して化学結合を生成し得る架橋剤は単独であるいは両者を併用して使用することができ、重合性不飽和結合を1分子中に2個以上有する架橋剤を同時に数種類使用することや、他の単量体中の官能基と反応して化学結合を生成し得る架橋剤を同時に数種類使用することも可能である。これらの架橋剤の使用量は通常全単量体を基準として、単量体：架橋剤の比が重量比で90：10～99：999：0.001の範囲にあり、より好ましくは95：5～99：9：0.1の範囲である。上記の範囲よりも架橋剤使用量が多すぎると高濃度のエタノール水溶液を吸液する能力（吸液倍率）が低下するため、エタノールまたはその水溶液に対する吸液剤の添加量が多くなり経済的に好ましくない。また、架橋剤使用量が上記の範囲よりも少なすぎると該吸液剤の吸液能力（吸液倍率）は向上するものの、得られる吸液剤のゲル強度が過度に低下するため吸液後に流動性が出てきてしまっ

て鮮度保持剤のシートが破損した時に漏洩防止が困難となる。

【0020】本発明で使用されるN-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤の製造（重合）プロセスについては必ずしも制限はないが、通常は一般的な水溶液重合法、逆相懸濁重合法、逆相乳化重合法等の方法によることが望ましい。例えば、水溶液重合法としては、水または水と均一に混合可能なエタノール、テトラヒドロフラン、アセトンなど親水性有機溶媒との混合溶媒中に、単量体成分および架橋剤を均一に溶解し、真空脱気あるいは窒素、炭素ガス等の不活性ガスによる置換等により系内の溶存酸素を除去した後、重合開始剤を添加して共重合させ

る。重合開始温度は通常 $-10\sim 60^{\circ}\text{C}$ 程度であり、重合時間は $0.5\sim 20$ 時間程度である。また、光重合プロセスを採用する場合には、高圧水銀ランプ等の光源を用いて重合系に光照射を行い、重合を実施すればよい。

【0021】上記重合開始剤としては、重合溶媒中に均一に溶解する過酸化物、有機、無機過酸もしくはその塩、アソビス系化合物の単独あるいは還元剤との組み合わせによるレドックス系のものが用いられ、それらの代表的な例としては、 $t$ -ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 $t$ -ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、アソビスイソブチロニトリル、 $2, 2'$ -アソビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、 $2, 2'$ -アソビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過硫酸塩とトリエチルアミン、トリエタノールアミン等の第3級アミンとの組み合わせ等、また、あらゆる公知の光重合開始剤などが挙げられる。重合開始剤の使用量は、全単量体を基準として $0.0001\sim 5$ 重量%が好ましく、特に好ましくは $0.001\sim 1$ 重量%の範囲である。重合開始剤の使用量が5重量%よりも多いときは架橋重合体の主鎖の分子量が上がらず、溶媒に可溶なポリマーを生じることがあるため好ましくない。また、 $0.0001$ 重量%よりも少ないときは、重合反応の反応率が上がらず、残留モノマーの量が増加するという難点がある。

【0022】このような重合により得られる反応生成物は反応に使用した溶媒を含むゲル状であり、通常は回転式カッター等で裁断し、必要なら親水性有機溶媒等で不純物の除去を行い、更に、加熱、減圧等の方法により溶媒を除去して乾燥、その後必要ならば粉碎分級して粒径数 $\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ 程度の粉末とする。本発明に使用されるN-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤は、高濃度のエタノールを含有する水溶液を高度に吸液することができる。その吸液倍率は、水溶液中のエタノールの濃度、N-ビニルカルボン酸アミドの種類、N-ビニルカルボン酸アミドと共重合した単量体の種類、比率、さらに架橋剤の種類、添加量により大きく変化するため一概には言えないが、概ね自重の $10\sim 1000$ 倍程度である。尚、ここで言う吸液倍率とは、例えば、該吸液剤 $0.2$ gをエタノールまたはその水溶液1リットル中に投入して充分吸液させた後、 $200$ メッシュの金網で作製した箱にて吸液した吸液剤をろ過し、次式により算出されるものである。

$$\text{吸液倍率} = (\text{吸液した吸液剤の重量} / 0.20) - 1.0$$

【0023】参考までに、現在種々の高分子吸水剤、例えば、ポリアクリル酸塩系吸水剤、ビニルアルコール／アクリル酸塩共重合体系吸水剤、変性ビニルアルコール系吸水剤、スルフォアルキルメタクリレート系吸水剤、

でんぶん／アクリル酸塩グラフト系吸水剤、イソブチレン／マレイン酸塩系吸水剤など様々なものが市販されているが、これらは低濃度のエタノール含有水溶液は比較的よく吸水できるものの、本発明で使用されるような高濃度のエタノール水溶液については、たかだか自重の数倍程度吸液できるに過ぎないか、あるいはほとんど吸液することができず、経済性、商品価値を考慮すれば実質的に使用することはできない。

【0024】前記吸液剤粒子に対するエタノールまたはその水溶液の吸液量は、吸液剤1重量部に対してエタノールまたはその水溶液 $10\sim 1000$ 重量部とし、吸液剤の挟持量は $10\sim 150\text{g}/\text{m}^2$ とするのがよい。

【0025】本発明において、外包シートとして用いられるエタノール蒸気を透過する材料（以下、エタノール蒸気透過性材料という）とは、エタノール蒸気透過度が $20\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$  ( $50\%\text{RH} \cdot 40^{\circ}\text{C}$ ) 以上の材料である。ここで、本発明におけるエタノール蒸気透過度とは、温度 $40^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $50\%$ の環境下で24時間の間にその材料 $1\text{m}^2$ 当たりを通過するエタノール蒸気量(g)で示されるもので、その値は、95度局方エタノールを使用して、一般に樹脂のフィルムの水蒸気透過量の測定に使用されるJISZ-0208に準じて測定される。このような材料としては、紙、不織布、有孔プラスチックフィルム、微多孔膜等の、孔や間隙のあるシート状物、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVAL)、ポリビニルアルコール、アイオノマー、ナイロン、三酢酸セルロース等の無孔フィルム、あるいはこれらをラミネートしたものなどが用いられ、挟持した前記吸液剤粒子が通過漏出しにくいものであればよく、必要に応じて耐水、耐油処理、印刷等を施してもよい。

【0026】あるいは2枚の外包シートの内、一方をエタノール蒸気不透過性とすることもできる。この場合、挟持した前記吸液剤粒子が通過漏出しにくいシートであればよく、その材質は特に限定されない。前記吸液剤に吸液せしめるエタノールまたはその水溶液としては、無水エタノール、あるいは80重量%未満の水を含んだ含水エタノールが用いられる。水分含量が80重量%以上、特に食品鮮度保持剤の場合60重量%以上では、エタノールの蒸発速度、および本発明のシートと平衡状態にある密閉空間内のエタノール蒸気濃度が低下し、エタノール蒸気発生体としての機能が充分発揮されないことがある。

【0027】本発明のエタノール蒸気発生シートは、使用前に、目的に応じたサイズ( $1\text{cm}^2$ 以上、通常 $3\sim 4\text{cm}^2$ 程度以上)の小片に切断して用いられる。この切断後の各小片が、エタノール蒸気発生体として機能するためには、エタノール蒸気発生シートを最小で上記面積に裁断した状態で、前記吸液剤の含有量が略一定であ

(7)

特開平11-32743

11

ることを要する。このためには、この吸液剤の粒子を裁断前のエタノール蒸気発生シート間にできるだけ均一に挟持させることが必要となるが、本発明において用いられる吸液剤は粒子状であって、かつ架橋ポリマーであるため溶解あるいは溶融して他の形状とすることは困難であり、エタノールを吸液して膨潤しても粒子状を保っているため、外包シートの間に粒子状で均一化することが必要となる。こうした要請から、本発明において、「吸液剤粒子が、実質的に均一に挟持され」とは、このシートをエタノール蒸気発生体として使用する際の実用上最小の面積（1 cm<sup>2</sup> 程度）に裁断したときに、前記粒子の含有量が略一定であることを意味する。

【0028】このように吸液剤粒子を実質的に均一に挟持させるためには、2枚の外包シートにより、吸液剤粒子を外包シート間で移動しないように緊密に圧着挟持させておき、これにより使用すべき大きさに裁断するまでの間に吸液剤粒子が移動して偏在化するのを防止すればよい。しかしながら、実質的に均一な分布をより確実に保つためには、粒子の移動防止手段が具備されていることが望ましい。移動防止手段の一つの方法としては、前記2枚の外包シートが、少なくとも部分的に前記粒子が通過しない間隔に保持されているようにする方法であり、この場合、2枚の外包シート間隔が狭隘化した狭隘部としても、またこの間隔が零、即ち2枚の外包シートが付着してなる隔壁部としてもよく、両者を適宜組み合わせてもよい。狭隘部を形成するためにはエンボス加工などが例示され、また隔壁部を形成するには、2枚のシートをキルティング状に、融着、接着あるいは縫合する方法などが例示される。

【0029】この狭隘部あるいは隔壁部は、2枚の外包シートの少なくとも周縁部以外の区域全面にわたって形成されているようにするのが効果的である。さらに狭隘部あるいは隔壁部は、外観上、実質的に均一な模様として認められるように形成することもできる。この場合の模様としては、直線や曲線による縞模様、格子、罫目、などの連続模様でも、点状、円、多角形、十字形などの小図形が規則的または不規則的に分布した不連続模様でもよく、要は前記粒子の移動が妨げられるようになっていればよい。

【0030】移動防止手段としては、前記吸液剤粒子を前記2枚の外包シートの少なくとも一方に接着保持されているように構成することもできる。このようにするには、少なくとも一方の外包シート自体、または外包シートの内面を熱溶融性の樹脂から形成し、加熱圧着する方法、外包シートの内面に粘着剤あるいは接着剤を塗布する方法、粒子と接着剤を混合して外包シート間に供給する方法などがある。いずれの方法によっても、粒子は全体が接着剤や樹脂で覆われてしまえば、エタノールの吸液・放出等に支障を生ずる場合があるので、粒子表面の一部のみが接着保持されていることが好ましい。

12

前記2種類の移動防止手段は、併用しても差支えなく、むしろ併用することにより一層確実に目的を達成しうることが多い。前記2枚の外包シートの剥離を防止し、またシートの切り口から前記粒子が漏出することを防止するため、使用形状に裁断したシートの周縁部をヒートシールあるいは接着などの手段によって封止するとよい。

【0031】本発明のエタノール蒸気発生シートには、前記N-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤にエタノールまたはその水溶液を吸液せしめた粒子以外の物質を共存させて挟持してもよい。例えば、上記ポリマー以外の高吸水ポリマーや、二酸化ケイ素、パーミキュライトなどのエタノール担持体、鉄粉と食塩等の酸化促進剤から成る脱酸素剤、ポリアリルアミンや陰イオン交換樹脂などのアルデヒド吸着剤、エチレン吸収剤、エチレン発生剤、香料などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に食品鮮度保持の目的では脱酸素剤を併用するとよいことがある。上記脱酸素剤、アルデヒド吸着剤、エチレン吸収剤、エチレン発生剤、香料などを共存させるとき、これらの物質を吸液剤と混合した混合物としてから外包シート間に挟持させて、（外包シート／吸液剤＋共存物質／外包シート）なる構造の積層シートとしてもよいし、あるいはこれらの共存物質を吸液剤と別個の層をとして挟持させてもよい。この場合、吸液剤層と共存物質層の間に、シートなどを介在させて、（外包シート／吸液剤層／介在シート／共存物質層／外包シート）なる構造の積層シートとしてもよい。本発明のエタノール蒸気発生シートの大きさは任意に設定でき、用途に応じて適宜選択しうるが、一辺1 cm程度から40 cm程度の正方形または長方形とするのが普通である。

【0032】次に本発明のエタノール蒸気発生シートの製造方法の一例について、図面を参照して説明する。本発明のエタノール蒸気発生シートを製造するには、図1に示すように、まず2枚の外包シートA、Bを用意し、そのうちの一方の外包シートA上に、吸液剤粒子をなるべく均一となるように散布する。この吸液剤粒子は、そのままで、あるいはこれにエタノールまたはその水溶液を吸液せしめたものでもよいが、吸液剤粒子は、エタノール等を吸液すると流動性が劣化するので、図1に示すように吸液前の粒子を外包シート間に挟持させ、挟持後に吸液させる方が工業的製造の場合には好ましい。

【0033】ついで、粒子散布面に他方の外包シートBを重ねて、外包シートA、Bを熱圧着するが、好ましくは、この熱圧着と同時にあるいはその前後に、移動防止手段を設ける。図1は、適当な間隔で凸部と凹部が形成された一対のエンボスロールの間に、加温加圧状態で、粒子を挟持した外包シートを通して、上下の外包シートをエンボス加工により部分的に接着するための装置を示している。こうしてエンボス加工を施したシートに必要に応じてさらなる移動防止手段を施してもよい（図示せず）。次いで、切断したときにその切り口から吸液剤



13

末が漏れないように、切断形状にあわせて、切断部およびその周縁部となる部分をヒートシールロールにより熱圧着し、この熱圧着部分に縦カッターの刃を合わせて、一方向に切断し、テープ状体とする。

【0034】ついで、吸液剤粒子を吸液せずに挟持させた場合は、熱圧着後に、吸液剤にエタノールまたはその水溶液を吸液させる。吸液の方法としては、シートをエタノールまたはその水溶液中に浸漬する方法、噴霧する方法、圧入する方法などがある。また、必要に応じて、エタノールまたはその水溶液を過剰に吸液させた後、余分の液を圧搾、吸引、遠心等の手段で除去することもできる。図1には、エタノールあるいは含水エタノール中にシートを浸漬し、過剰なエタノールをロール圧搾する方法を示している。最後に吸液したテープ状体のヒートシール部分に横カッターの刃を合わせて裁断して、使用サイズのエタノール蒸気発生シート小片を得る。上述したように、本発明の外包シートには、脱酸素剤なども挟持させることができ、これらは上記吸液剤と混合して挟持させることもできるが、いったん吸液剤を挟持させた（外包シートA/吸液剤/介在シート）の構造を有する積層シートとし、さらにこの介在シートと外包シートBとの間に脱酸素剤などを挟持させて目的のエタノール蒸気発生シートを得ることができる。

【0035】図2、図3は、吸液剤に加えて脱酸素剤粉末も挟持させた外包シートの製造方法の一例を説明するための図であって、図2に示す工程は、2枚の外包シートA、介在シートに吸液剤を挟持させて、エンボスロールにより移動防止手段を形成するまでの工程を示しており、図3に示す工程は、図2の工程で得られた（外包シートA/吸液剤/介在シート）の構造を有する積層シートと外包シートBとの間に脱酸素剤を挟持させた後、吸液処理を行うものである。図2において、エンボスロール処理までは図1に示す工程と同様であって、エンボスロール処理後（外包シートA/吸液剤/介在シート）の構造を有するシートを一旦半製品として介在シートを外側にして巻きとる。

【0036】次に図3の工程に移る。添加する脱酸素剤粉末を、図2で得られたエンボス処理済みの（外包シートA/吸液剤/介在シート）の積層シートと外包シートBの間に挟むようにして、ヒートシールする。必要に応じて応じてさらなる移動防止手段を施してもよい（図示せず）。次いで、切断したときにその切り口から吸液剤粉末が漏れないように、切断部分とその周縁部となる部分を格子状にヒートシールロールにより熱圧着し、この熱圧着部分に縦カッターの刃を合わせて、一方向に切断し、テープ状体とする。以下、図1下段に示した工程と同様にして、エタノールまたはその水溶液を吸液させ、横カッターで切断して目的のサイズのエタノール蒸気発生シート小片を得る。

【0037】本発明のエタノール蒸気発生シートは、こ

(8)

特開平11- 32743

14

れと食品とをエタノール蒸気保持性の容器中に収容することにより食品を処理するのに用いられ、なかでも、特にパン、菓子、加工食品、乾物、穀物などの鮮度保持、柿の脱渋、青果物の甘味増などの処理に好適に用いられる。本発明のエタノール蒸気発生シートを用いて食品処理を行う場合、エタノール蒸気保持性の容器は、処理の目的により適宜選択すべきである。食品の防カビ、防腐剤等を目的とするときには、例えばエタノール蒸気透過度が $10\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$  (50%RH, 40℃) より小さい材料、好ましくはこれが $5\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$  (50%RH, 40℃) 以下の材料で構成するのがよい。他方、柿の脱渋等、青果物の脱渋や甘味増などを目的とするときは、これほど密閉性を要せず、例えば適宜穿孔して、袋内がむれないようにしつつ、エタノール蒸気が直ちに逸散消失せず、保持できるポリエチレン袋に本発明エタノール蒸気発生シートと渋柿とを収容するのがよい。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳しく説明する。

（実施例1）レーヨン不織布（ $100\text{ g/m}^2$ ）/ポリエチレンホットメルトフィルム（ $20\text{ }\mu\text{m}$ ）/薄葉紙（ $16\text{ g/m}^2$ ）のラミネートフィルム上にNVAポリマー吸液剤粉末NA010（昭和電工（株）製）を $25\text{ g/m}^2$ の割合で均一に散布し、耐油紙（ $45\text{ g/m}^2$ ）を重ねて $27\text{ mm} \times 27\text{ mm}$ 角に裁断してヒートシールし、無水エタノール0.6gを吸液させてエタノール蒸気発生シートを得た。

【0039】（実施例2）図1に示した方法でエタノール蒸気発生シートを作製した。図1においてNVAポリマー吸液剤粉末NA010は、ポリエチレン不織布（Du Pont社製「タイベック」 $62\text{ g/m}^2$ ）上に $35\text{ g/m}^2$ の割合で、パイプレーターにより一定速度で均一に散布し、その上に耐油処理レーヨン紙（ $45\text{ g/m}^2$ ）/EVA（ $25\text{ g/m}^2$ ）を重ね、長さ方向間隔4mm、列間隔2.5mmで突起と凹部をそれぞれ設けた上下2本のエンボスロールを上ロール130℃、下ロール120℃、圧力 $1.5\text{ kg/cm}^2$ として、この間に前記外包シートを通すことにより、上下の外包シートを部分的に圧着重合すると共に、前記ポリエチレン不織布を軟化せしめて、前記吸液剤粉末の下部をこれに接着させることにより、その移動を防止するようにした。次いで、切断したときにその切り口から吸液剤粉末が漏れないように、切断部分およびその周縁部を、ヒートシールロールにより130℃、 $2.5\text{ kg/cm}^2$ の条件で熱圧着した後幅45mmにスリットし、60重量%含水エタノール中に浸漬し、過剰なエタノールをロール圧搾し、長さ45mmの個々のシート片に切断してエタノール蒸気発生シートを得た。このエタノール蒸気発生シート個々のエタノール含有量は、ほぼ均一であった。一

(9)

特開平 11-32743

15

16

方、前記工程においてエンボスロールを省略した場合は、エタノール含有量が不均一となり、商品として不適当であった。

【0040】(エタノール放散試験および静菌効果評価) 実施例1および2で得られたエタノール蒸気発生シートを用いて、エタノール放散試験および静菌効果試験を以下に行った。まず、水分活性調整培地として、ポテトデキストロース3.9gとショ糖75gに水100gを加え、NaOH水溶液でpH調整を行ったものを用いた。この培地の水分活性を水分活性測定器(フロイント産業(株)製;FWA-200)で測定したところ0.90であった。また菌液は、分離済みのペニシリウム ノターツム(*Penicillium notatum*) 1白金耳を滅菌済み生理食塩水50ミリリットルに溶かし、この液1ミリリットルを滅菌済み生理食塩水200ミリリットルで希釈して調整した。ついで、滅菌済みシャーレ(直径95mm、深さ20mm;栄研器材社製)に蒸気の菌液1ミリリットルを入れ、次いでこのシャーレに上記水分活性調整培地を約50g流し込んだ。そしてシャーレ中にて菌液と培地とを混合した後、2時間静置して植菌シャーレを得た。

\* 【0041】 図4に示すように、KOPフィルム（ポリ塩化ビニリデンをコーティングしたポリプロピレン）とLLDPEフィルム（直鎖状低密度ポリエチレン）とをラミネートしたフィルムからなる内寸155mm×210mmの包装袋（図中2で示す）2枚を用意し、各包装袋内に、上記で得られたエタノール蒸気発生シート（図中1で示す）1個と植菌シャーレ（図中3で示す）1個を収納し、ヒートシールをした。こうして実施例1または2のエタノール蒸気発生シートと、植菌シャーレを収納した2つの包装袋を25℃の恒温槽中に放置し、放置後1、5、10、15、20日目に包装袋2内のエタノール蒸気濃度を測定した。その結果を下記表2に示す。また比較例1として、上記エタノール蒸気発生シートに代えて、市販の食品鮮度保持剤アンチモールド102（フロイント産業（株）製、袋サイズ45mm×65mm）に、エタノール0.6gを含有させたものを用い、同様にして植菌シャーレとともに包装袋に収納して、エタノール蒸気濃度を測定した。

【0042】なお、エタノール蒸気の測定は、ガスクロマトグラフィーにより行った。測定条件は以下の通りとした。

測定装置機種 ; GC-14A (FID) (島津製作所社製)  
 充填剤 ; PEG-20M 10%  
 担体 ; Chromosorb WAW DMCS  
 カラム ; SUS 2m×3mm  
 キャリヤーガス ; N<sub>2</sub> 1.4kg/cm<sup>2</sup>  
                               H<sub>2</sub> 1.0kg/cm<sup>2</sup>  
                               エアー 1.0kg/cm<sup>2</sup>  
 試料注入部および検出部の温度 ; 150℃  
 カラム温度 ; 80℃

なお、表1においてエタノール蒸気濃度は%で示した。 ※【表1】  
【0043】 ※

経過日数	1	5	10	15	20
実施例1	0.28	0.50	0.53	0.41	0.33
実施例2	0.40	0.71	0.69	0.60	0.45
比較例1	0.41	0.48	0.47	0.38	0.31

【0044】 静菌効果は、植菌シャーレのカビの生育状態を、次のように、符号－、＋、＋＋、＋＋＋を用いて4段階で表すことにより、評価した。－は、カビの生育を全く認めないもの、＋は、カビの生育がわずかに認められるもの、＋＋は、カビの生育が進んだもの、＋＋＋は、カビの生育がかなり進んだものをそれぞれ示す。そ

の結果を表2に示す。表2において、比較例1は表1における比較例1と同一であり、比較例2は鮮度保持剤を入れずに植菌シャーレのみを包装袋に入れた結果を示している。

【0045】  
【表2】

(10)

特開平11-32743

17

18

経過日数	1		10		15		20	
項目	判定	コロニー 直径(mm)	判定	コロニー 直径(mm)	判定	コロニー 直径(mm)	判定	コロニー 直径(mm)
実施例1	-		-		-		-	
実施例2	-		-		-		+	2
比較例1	-		-		-		-	
比較例2	++	5	++	10	+++	12	+++	15

【0046】表1および表2の結果より、本発明のエタノール蒸気発生シートは、エタノール放散速度、および静菌効果に関し、市販品の鮮度保持剤と同等またはこれを上回ることがわかる。

【0047】（実施例3）実施例2において、エンボスロールに代えてヒートシールロールを用い、6mm角、接着部分の幅0.5mmに格子状にヒートシールして他は、実施例2と同様に操作してエタノール蒸気発生シートを得た。このシートのエタノール含有量はほぼ均一であった。

【0048】（実施例4）実施例2において吸液剤粒子として用いたNVAポリマー吸液剤粉末NA010 25g/m<sup>2</sup>の散布に代えて、NVAポリマー吸液剤粉末NA010 40g/m<sup>2</sup>とEVA系ホットメルト接着剤粉末15g/m<sup>2</sup>の散布とし、ヒートシールにより吸液ポリマー粉末粒子を部分的にホットメルト接着剤により上下外包シートのいずれかに接着することにより、移動防止手段を設けた。それ以外は実施例2と同様にしてエタノール蒸気発生シートを作製した。この方法で工業的に連続してエタノール蒸気発生シートを製造すると、吸液ポリマーのシートにおける均一性が保たれ、製品のバラツキが減少した。

【0049】（実施例5）NA010の散布量を25g/m<sup>2</sup>とし、スリット幅およびシートの切断の長さを各々245mmとした他は、実施例2と同様に操作してエタノール蒸気発生シートを得た。縦375mm×横310mm×高さ235mmの段ボール箱に5mmφの穿孔を4ヶ所施した、長さ900mm×幅800mm×厚さ0.05mmのポリエチレン袋を入れ、底部に段ボール板を敷いてこの上に西條柿を敷き並べ、これを繰り返して3～4段に計約60個10kgを詰めた。最上段の柿の上にさらに段ボール板を載せ、その上に前記エタノール蒸気発生シートを1枚載せた。前記ポリエチレン袋の口元を輪ゴムで閉じた後、段ボール箱をガムテープで閉じ、放置した。この袋の中のエタノール蒸気濃度は、8

時間後0.2容積%、72時間後0.15容積%で、エタノール蒸気をかなり保持していた。5日後、柿は脱渋を完了し、食用に供することができた。軟果率は9%であった。これに対し、エタノール蒸気発生シートを用いずに同様のポリエチレン袋と段ボール箱内に放置した柿は、5日後も渋く、食用にならなかった。軟果率は9%であった。

【0050】（実施例6）図2および図3に示すような方法で脱酸素剤含有エタノール蒸気発生シートを作製した。外包シートAとして、レーヨン紙/EVAフィルム、介在シートとしてポリエチレン不織布を用い、図2に示すように、エンボスロール処理までは実施例2と同様に行い、その後一旦半製品としてポリエチレン不織布側を外にして巻きとった。次に、添加する脱酸素剤粉末として、鉄粉100重量部、食塩10重量部、二酸化ケイ素20重量部にポリアリルアミン4重量部を担持させた粉末混合物を用いた。図3に示すように、800g/m<sup>2</sup>となるように供給した。半製品シートに重ねてその間に脱酸素剤粉末を保持する外包シートBは、耐油処理レーヨン紙(45g/m<sup>2</sup>)/PE不織布(30g/m<sup>2</sup>)とし、ヒートシールロール以降は実施例2と同一とした。この脱酸素剤含有エタノール蒸気発生シートの個々のエタノール含有量は、ほぼ均一であった。内容積250mlの和紙/KOP/PE容器内に110gのあずきロール(AW値0.92)を収容し、前記脱酸素剤エタノール蒸気発生シート1枚を入れて密閉した。19時間後に容器内の酸素濃度は0.1容積%以下となり、エタノール蒸気濃度は0.50容積%であった。このあずきロールは20日以上カビの発生を認めなかったが、本発明のエタノール蒸気発生シートを添付しなかったものは5日でカビの発生が認められた。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように本発明のエタノール蒸気発生シートは、少なくとも一方はエタノール蒸気透過性である2枚の外包シートの間に、エタノールまたは

(11)

特開平11-32743

19

その水溶液を吸液した上記一般式(I)で表されるN-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤粒子が、実質的に均一に挟持されたことを特徴としている。したがって、N-ビニルカルボン酸アミド系吸液剤を袋状体に充填する工程が不要となり、製造工程の簡略化、迅速化が実現される。さらに外包シート間に、吸液剤粒子の移動を妨げる移動防止手段を設けることにより、吸液剤の遷在化を確実に防止できるので、エタノール蒸気発生シートを切断したときに、各小片に平均して吸液剤を分布させることができる。また2枚の外包シートの周縁部を封止することにより、外包シートの剥離や吸液剤粒子の脱落を防

20

止できる。

【図面の簡単な説明】

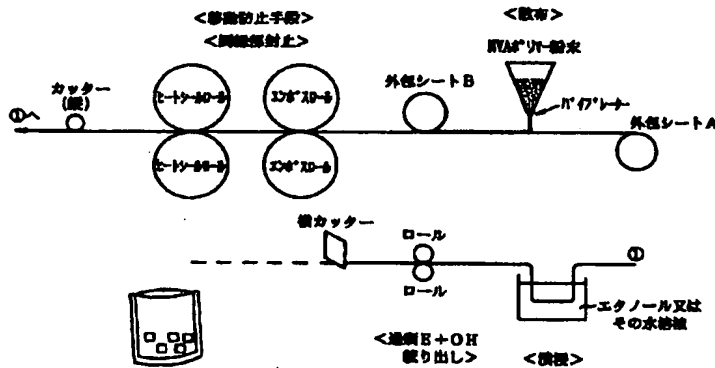
【図1】 本発明のエタノール蒸気発生シートの製造方法の一例を示す工程図である。

【図2】 本発明のエタノール蒸気発生シートの製造方法の一例を示す工程図である。

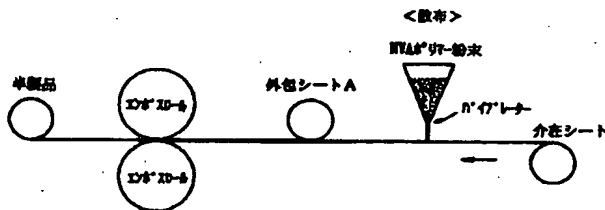
【図3】 本発明のエタノール蒸気発生シートの製造方法の一例を示す工程図である。

【図4】 本発明のエタノール蒸気発生シートの静菌試験の方法を示す説明図である。

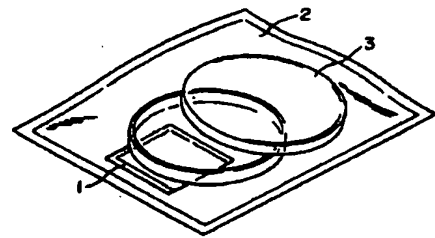
【図1】



【図2】



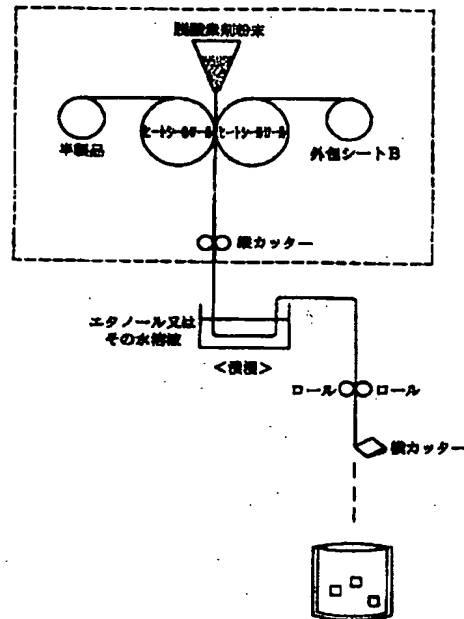
【図4】



(12)

特開平11- 32743

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 松尾 暎二  
東京都新宿区高田馬場2丁目14番2号 フ  
ロイント産業株式会社内

(72)発明者 成田 純一  
東京都新宿区高田馬場2丁目14番2号 フ  
ロイント産業株式会社内